

**PATENT ABSTRACT**

(11) Publication number: 61-256967  
(43) Date of Publication of application: 14.11.1986  
(51) Int.Cl. C04B 35/38, H01F 1/34, C01G 49/00  
(21) Application number: 60-97191  
(22) Date of filing: 08.05.1985  
(71) Applicant: SUMITOMO SPECIAL METALS CO.,  
LTD.  
(72) Inventor: Yoshihiro SUENAGA  
(54) Title: Method of producing Mn-Zn System Ferrite  
(57) Abstract:

Claim 1: A method for producing an Mn-Zn system ferrite comprising steps of: adding at least one element of 0.01~0.2wt% of CaO, 0.005~0.2wt% of silicate from one sort of alkali metals, alkali earth metals, Zr and Al, 0.001~0.2wt% of SiO<sub>2</sub>, 0.01~2wt% of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 0.01~2wt% of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.01~2wt% of CoO, 0.01~0.2wt% of CuO, 0.01~0.2wt% of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and 0.01~0.2wt% of ZrO<sub>2</sub> in relation to calcined materials of main components comprising 50~70mol% of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10~40mol% of MnO and 5~30mol% of ZnO; compacting the added materials after fine milling; and sintering the compacted materials.

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭61-256967

⑮ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)11月14日

C 04 B 35/38

7412-4G

H 01 F 1/34

7354-5E

// C 01 G 49/00

7202-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑬ 発明の名称 Mn-Zn系フェライトの製造方法

⑯ 特 願 昭60-97191

⑰ 出 願 昭60(1985)5月8日

⑱ 発 明 者 末 永 義 弘 大阪府三島郡島本町江川2-15-17 住友特殊金属株式会社山崎製作所内

⑲ 出 願 人 住友特殊金属株式会社 大阪市東区北浜5丁目22番地

⑳ 代 理 人 弁理士 押田 良久

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

Mn-Zn系フェライトの製造方法

## 2. 特許請求の範囲

1

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 50モル%~70モル%、

MnO 10~40モル%、

ZnO 5~30モル%、

からなる基本組成に対し、

CaO 0.01 wt%~0.2wt%と、

アルカリ金属、アルカリ土類金属あるいはZr、Al

の珪酸塩の1種 0.005wt%~0.2wt%と、

SiO<sub>2</sub> 0.001wt%~0.2wt%、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.01 wt%~2wt%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.01 wt%~2wt%、

CoO 0.01 wt%~2wt%、

CuO 0.01 wt%~0.2wt%、

Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.01 wt%~0.2wt%、ZrO<sub>2</sub> 0.01 wt%~0.2wt%のうち少なくとも1種を、

上記基本組成の仮焼原料に配合添加し、微粉碎したのち成型、焼結することを特徴とするMn-Zn系フェライトの製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 利用産業分野

この発明は、Mn-Zn系フェライトの製造方法に係り、高い焼結温度でも粗大結晶組織を生成することなく、すぐれた磁気特性、特に低磁気損失特性を有するMn-Zn系フェライトの製造方法に関する。

## 背景技術

Mn-Zn系フェライトは、通信機器、電子計算機、VTR、磁気ヘッド等、各種民生用機器に多用され、それぞれの用途に応じた改良が施されている。今日の機器の小型化並びに高性能化のため、ますます、磁気損失の少ない磁性材料が求められている。

かかるMn-Zn系フェライトにおいて、残留損、ヒステリシス損、渦電流損の少ない材料を得る方法として、従来、アルカリ金属、アルカリ土類金

属の酸化物あるいは  $Al_2O_3$ 、 $ZrO_2$  及び  $CaO$  を含有する Mn-Zn 系フェライトが提案され、さらには、 $CaO$  と  $SiO_2$  の複合添加により、電気抵抗を大きくし、磁気特性を向上させる手段がよく知られていた。しかし、材料の密度を向上させるために、焼結温度を高くすると、異常な焼結反応が起り、焼結組織が大きな結晶と小さな結晶との混在状態を呈し、磁気特性の劣化を招来しやすい問題があった。

一般に、Mn-Zn 系フェライトの製造において、基本組成の原料に対して、添加物を仮焼前の混合時に、あるいは基本組成の仮焼原料の粉碎時に、単独酸化物の形にて単体あるいは複合添加し、その後成型、焼成あるいはさらに、熱間静水圧プレス処理されていた。しかし、従来製造方法においては、上記組成のフェライトの高密度化を計り、磁気特性を向上させるには限度があり、今日切望されている高密度でかつ磁気特性のすぐれた低磁気損失特性を有する Mn-Zn 系フェライトが得られなかった。

微粉碎したのち、成型、焼結あるいは、さらに、熱間静水圧プレス処理することにより、従来の製造方法に比べて一段と磁気特性が向上した Mn-Zn 系フェライトが得られることを知見したものである。

すなわち、この発明は、

$Fe_2O_3$  50~70モル%、

MnO 10~40モル%、

ZnO 5~30モル%、

からなる基本組成に対し、

$CaO$  0.01 wt%~0.2wt%と、

アルカリ金属、アルカリ土類金属あるいは Zr, Al の珪酸塩の 1種 0.005wt%~0.2wt%と、

$SiO_2$  0.001wt%~0.2wt%、

$V_2O_5$  0.01 wt%~2wt%、

$Al_2O_3$  0.01 wt%~2wt%、

$CoO$  0.01 wt%~2wt%、

$CuO$  0.01 wt%~0.2wt%、

$Nb_2O_5$  0.01 wt%~0.2wt%、

$ZrO_2$  0.01 wt%~0.2wt%のうち少なくとも1種

#### 発明の目的

この発明は、上述の Mn-Zn 系フェライトの現状に鑑み、高い焼結温度でも粗大結晶組織を生成することなく、高密度でかつ、すぐれた磁気特性が得られ、特に低磁気損失特性を有する Mn-Zn 系フェライトを目的として、Mn-Zn 系フェライトの磁気特性を向上させることができる製造方法を目的としている。

#### 発明の構成と効果

この発明は、一般に実施されている Mn-Zn 系フェライトの製造工程、すなわち、基本組成の原料に対して、添加物を仮焼前の混合時に添加するか、あるいは基本組成原料粉碎時に添加し、ついで成型、焼結あるいは、さらに熱間静水圧プレス処理する工程において、特に、添加物原料の配合処理について種々検討した結果、 $CaO$  と、アルカリ金属、アルカリ土類金属あるいは Zr, Al の珪酸塩の 1種と  $SiO_2$ 、 $V_2O_5$ 、 $CoO$ 、 $CuO$ 、 $Nb_2O_5$ 、 $ZrO_2$  のうち少なくとも1種とからなる添加物原料を、基本組成の仮焼原料の粉碎時に配合添加し、これを

を、

上記基本組成の仮焼原料に配合添加し、微粉碎したのち成型、焼結することを特徴とする Mn-Zn フェライトの製造方法である。

この発明において、すぐれた磁気特性の Mn-Zn 系フェライトが得られる理由は、以下のとおりである。

本系フェライトの透磁率を大きくし、保磁力を小さくし、かつ磁気損失を小さくするため、添加物として、 $CaO$ 、 $SiO_2$  とアルカリ金属あるいはアルカリ土類金属の酸化物、または  $Al_2O_3$ 、 $ZrO_2$  などを複合添加し、焼結密度を上げるため、高温で焼結するが、前記添加物は、結晶粒界に選在して、高い電気抵抗を有する層が形成される。しかしながら、 $SiO_2$  は一般に粗大結晶組織を誘起し易く、高い電気抵抗層を消滅するため、磁気損失を劣化させていたのである。そこで、この  $SiO_2$  を、添加物のアルカリ金属、アルカリ土類金属あるいは Zr, Al の珪酸塩の形にて添加すると、高温での焼結においても、粗大結晶組織が生成され難くな

り、均一な結晶組織が得られ、すぐれた磁気特性が得られるのである。

この発明においてアルカリ金属の珪酸塩は、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{SiO}_3$ が好ましく、また、アルカリ土類金属の珪酸塩としては、 $\text{CaSiO}_3$ 、 $\text{MgSiO}_3$ 、 $\text{BaSiO}_3$ 、 $\text{SrSiO}_3$ が好ましい。

#### 組成の限定理由

この発明による酸化物磁性材料において、基本組成並びに添加物の組成を限定した理由を以下に説明する。

Mn-Zn系フェライトの基本組成を、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  50～70モル％、MnO 10～40モル％、ZnO 5～30モル％とした理由は、これ以外の組成では、透磁率が極めて小さくなり、また、保磁力も大きくなりすぎて軟質磁性材料として実用的でないためである。

$\text{CaO}$  は、低磁気損失を得るために添加するが、0.01 wt%未満では電気抵抗が小さくなり、所要の磁気特性が得られず、また、0.2wt%を超える添加では、焼結密度が低下し、高密度化のため焼結温度を高くすると、異常組織が発生しやすくな

るため、0.01 wt%から0.2wt%とする。

アルカリ金属、アルカリ土類金属またはAl、Zrの珪酸塩の1種を添加することは、この発明の特徴であり、 $\text{SiO}_2$ の形で添加するために生成する粗大結晶組織が防止され、すぐれた磁気特性が得られるため添加するが、0.005wt%未満では上記効果が少なく、また、0.2wt%を超えると、高密度化のために焼成温度を高くした際に逆に粗大結晶組織を生成してしまうため、0.005wt%～0.2wt%の添加とする。

また、 $\text{SiO}_2$  0.001wt%未満、 $\text{V}_2\text{O}_5$  0.01 wt%未満、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.01 wt%未満、 $\text{CoO}$  0.01 wt%未満、 $\text{CuO}$  0.01 wt%未満、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  0.01 wt%未満、 $\text{ZrO}_2$  0.01 wt%未満では、添加効果がほとんどなく、所要の磁気特性が得られず、 $\text{SiO}_2$ が0.2wt%を超え、 $\text{V}_2\text{O}_5$ が2wt%を超え、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ が2wt%を超え、 $\text{CoO}$ が2wt%を超え、 $\text{CuO}$ が0.2wt%を超え、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ が0.2wt%を超え、 $\text{ZrO}_2$ が0.2wt%を超える場合は、焼結時に粗大結晶が発生し、磁気損失が多くなるため好ましくない。よって、 $\text{SiO}_2$

0.001wt%～0.2wt%、 $\text{V}_2\text{O}_5$  0.01 wt%～2wt%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.01 wt%～2wt%、 $\text{CoO}$  0.01 wt%～2wt%、 $\text{CuO}$  0.01 wt%～0.2wt%、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  0.01 wt%～0.2wt%、 $\text{ZrO}_2$  0.01 wt%～0.2wt%に限定する。

また、この発明における主原料、添加物には、焼成により酸化物となる化合物を使用することができる。

#### 実施例

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  53モル％、MnO 31モル％、ZnO 16モル％、からなる基本組成の原料を配合、混合したのち、850℃で仮焼成した。

上記の基本組成仮焼原料を、ボールミルで粉碎する際に、基本組成に対して、第1表に示す如く、 $\text{CaO}$  に、 $\text{ZrSiO}_4$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $3\text{SiO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{SiO}_3$ 、 $\text{CaSiO}_3$ 、 $\text{MgSiO}_3$ 、 $\text{BaSiO}_3$ 、 $\text{SrSiO}_3$ の1種と、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{CoO}$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{ZrO}_2$ のうち少なくとも1種との複合添加の形で、添加物原料を配合、混合粉碎した。

その後、外径36mm×内径24mm×高さ6mm寸法の

リング状に成型し、さらに、酸素濃度を制御した窒素ガス雰囲気中、1250℃、3時間の条件で焼成した。得られた焼成品の磁気特性を測定し、その結果を第1表に示す。

また、比較のため、第1表に示す如く、添加物原料を単独酸化物の形にて、基本組成の仮焼原料の粉碎時に、添加粉碎する以外は、基本組成、添加物配合量及び成型、焼成条件を本発明例(No. 1～34)と同一条件として、焼成した比較焼成品(No. 35～55)の磁気特性を測定し、測定結果を第1表に示す。

なお、第1表におけるコア損失は、上記リング状焼成品を巻線し、100kHzの交流電流を流し、2000Gのときのコア損失を測定した。

第1表と第2表より明らかな如く、この発明の特徴である添加物原料、 $\text{CaO}$ とアルカリ金属、アルカリ土類金属、Zr、Alとの珪酸塩の1種と $\text{SiO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CoO}$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{ZrO}_2$ の少なくとも1種の複合添加の形にて、基本組成粉碎時に添加配合することにより、Mn-Zn系フェライト

は、高密度化と共にコア損失の低減、磁気特性の改善に著しい効果があることが分る。

以下余白

第 1 表

試料No	珪酸塩	CaO	SiO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CoO	CuO	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ZrO <sub>2</sub>	その他	磁 気 特 性			密度 g/cm <sup>3</sup>
											μ <sub>i</sub>	H <sub>c</sub>	コア損失 W/kg	
本発明														
1	ZrSiO <sub>2</sub>	0.05	0.05	0.03							4700	0.11	320	4.91
2	ZrSiO <sub>2</sub>	0.05	0.05	0.01							4600	0.12	320	4.90
3	ZrSiO <sub>2</sub>	0.05	0.05		0.1						3000	0.18	310	4.94
4	ZrSiO <sub>2</sub>	0.05	0.05			0.1					3300	0.16	300	4.90
5	ZrSiO <sub>2</sub>	0.025	0.10				0.05				4500	0.11	330	4.91
6	ZrSiO <sub>2</sub>	0.025	0.05					0.03			3500	0.14	300	4.89
7	ZrSiO <sub>2</sub>	0.025	0.10						0.05		4600	0.11	320	4.92
8	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3SiO <sub>2</sub>	0.05	0.05	0.01							4900	0.10	330	4.94
9	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3SiO <sub>2</sub>	0.05	0.05	0.02							5000	0.09	350	4.90
10	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3SiO <sub>2</sub>	0.05	0.05		0.2						3400	0.16	340	4.91
11	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3SiO <sub>2</sub>	0.025	0.10			0.1					4000	0.13	340	4.92
12	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3SiO <sub>2</sub>	0.025	0.10				0.1				4200	0.12	350	4.91
13	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3SiO <sub>2</sub>	0.025	0.05					0.03			4000	0.11	330	4.93
14	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3SiO <sub>2</sub>	0.025	0.10						0.04		4500	0.10	330	4.93
15	Nb <sub>2</sub> SiO <sub>6</sub>	0.05	0.05	0.02							2900	0.19	330	4.88
16	Nb <sub>2</sub> SiO <sub>6</sub>	0.05	0.05		0.05						3300	0.18	320	4.87
17	Nb <sub>2</sub> SiO <sub>6</sub>	0.025	0.05					0.05			3000	0.17	350	4.88
18	Nb <sub>2</sub> SiO <sub>6</sub>	0.025	0.10						0.1		3000	0.17	340	4.89
19	K <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	0.025	0.10	0.01							2900	0.18	310	4.88
20	K <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	0.05	0.05			0.2					3000	0.18	320	4.88
21	K <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	0.05	0.05				0.1				3200	0.19	320	4.85
22	K <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	0.025	0.05					0.02			3300	0.17	340	4.87
23	CaSiO <sub>3</sub>	0.01	0.02	0.005							4500	0.13	330	4.92
24	CaSiO <sub>3</sub>	0.01	0.05		0.1						4000	0.15	310	4.90
25	CaSiO <sub>3</sub>	0.025	0.05					0.01			3800	0.16	300	4.90
26	PbSiO <sub>3</sub>	0.025	0.02	0.01							3700	0.14	340	4.95
27	PbSiO <sub>3</sub>	0.025	0.02				0.1				3900	0.14	320	4.93
28	PbSiO <sub>3</sub>	0.05	0.02						0.05		3800	0.15	330	4.91

第 1 表 (続表)

試料No	珪酸塩	CaO	SiO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CoO	CuO	Na <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ZrO <sub>2</sub>	その他	緻 密 性 特 性			密度
											LL	Hc	コア損失	1g
本発明														
29	BaSiO <sub>3</sub>	0.01	0.05	0.005							4000	0.12	340	4.95
30	BaSiO <sub>3</sub>	0.02	0.05		0.1						3600	0.14	300	4.90
31	BaSiO <sub>3</sub>	0.05	0.05			0.1					3400	0.15	300	4.90
32	SrSiO <sub>3</sub>	0.01	0.05	0.01							4000	0.13	330	4.94
33	SrSiO <sub>3</sub>	0.01	0.05		0.2						3500	0.14	300	4.93
34	SrSiO <sub>3</sub>	0.025	0.05					0.02			3200	0.15	310	4.90
比較例														
35		0.05	0.05						0.03		2500	0.25	450	4.83
36		0.05	0.02	0.01					0.03		3000	0.18	400	4.84
37		0.05	0.01						0.02		3200	0.18	450	4.83
38		0.05	0.03		0.02						3400	0.18	470	4.85
39		0.05	0.03	0.02	0.02						3100	0.19	460	4.85
40		0.025	0.02		0.02				0.03		3800	0.17	500	4.84
41		0.10	0.025							Na <sub>2</sub> O 0.025	2600	0.22	450	4.75
42		0.10	0.02			0.1				K <sub>2</sub> O 0.03	3000	0.24	450	4.77
43		0.05	0.02				0.2		0.03		3300	0.19	480	4.78
44		0.05	0.02					0.03	0.03		2800	0.22	460	4.82
45		0.05	0.03		0.02			0.05			3300	0.18	450	4.85
46		0.05	0.025					0.01		Na <sub>2</sub> O 0.025	2200	0.30	580	4.75
47		0.05	0.025					0.02		K <sub>2</sub> O 0.025	2300	0.28	590	4.78
48		0.025	0.01								3800	0.19	550	4.85
49		0.05	0.01		0.1						3000	0.21	460	4.81
50		0.05	0.02					0.01			2700	0.22	480	4.80
51		0.02	0.01							MnO 0.01	4000	0.18	500	4.86
52		0.02	0.01						0.05	PbO 0.02	3800	0.20	500	4.85
53		0.02	0.01				0.1			PbO 0.01	4000	0.18	550	4.85
54		0.05	0.01							BaO 0.02	3000	0.24	500	4.81
55		0.05	0.01	0.01						SrO 0.01	3200	0.23	550	4.82

昭 63. 12. 1 発行

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和 60 年特許願第 97191 号(特開 昭  
61-256967 号, 昭和 61 年 11 月 14 日  
発行 公開特許公報 61-2570 号掲載)につ  
いては特許法第17条の2の規定による補正があっ  
たので下記のとおり掲載する。 3 ( 1 )

Int. Cl. 1	識別記号	庁内整理番号
C04B 35/38		7412-4G
H01F 1/34		7354-5E
// C01G 49/00		7202-4G

自発手続補正書

昭和63年 8月 8日

特許庁長官 吉田 文毅 殿

1. 事件の表示

昭和60年 特許願 第97191号

2. 発明の名称

Mn-Zn系フェライトの製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 出願人

住所 大阪市東区北浜5丁目22番地

名称 住友特殊金属株式会社

4. 代理人

居所 東京都中央区銀座3-3-12銀座ビル(561-0274)

氏名 (7390) 弁理士 押田 良久

5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

6. 補正の内容

- (1) 本願明細書第4頁18行の「1種と $\text{SiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CoO}$ ,」  
を「1種と $\text{SiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoO}$ ,」と補正する。
- (2) 同10頁15行の「第1表と第2表より明らかな如く,」を  
「第1表より明らかな如く,」と補正する。

万 式  
油 送

本  
問

